



TITLE:

STUDIES ON SYNTHETIC REACTIONS WITH CARBENOID(S) Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kitatani, Katsuji

CITATION:

Kitatani, Katsuji. STUDIES ON SYNTHETIC REACTIONS WITH
CARBENOID(S). 京都大学, 1977, 工学博士

ISSUE DATE:

1977-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/221427>

RIGHT:

氏 名	北 谷 克 司 <small>きた たに かつ じ</small>
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 507 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	STUDIES ON SYNTHETIC REACTIONS WITH CARBENOIDS (カルベノイドを用いる有機合成反応に関する二、三の研究)
論文調査委員	(主査) 教 授 野 崎 一 教 授 河 西 三 省 教 授 安 藤 貞 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はカルベノイドを有機合成へ応用するために開発されたいくつかの新反応を述べたものであり序論1章と本編6章より成っている。

序論では研究の行われた動機、意義、歴史的背景について述べてあり、ついで各章ごとに研究の要旨がまとめられている。要は不安定で反応性の高いカルベノイドないしカルベン錯体という活性種の反応を巧みに制御し、合成反応への応用に当り高い選択性を持たせようという意図のもとに行われたものである。

本編は大きく二つに分けられる。前半第1章より第4章まではカルベノイド、とくにオレフィンにジハロカルベンの付加した形のジハロシクロプロパンより導いたカルベノイドつまり α -ハロシクロプロピルリチウムあるいは銅化合物を扱ったものである。金属の結合した炭素にハロゲンのような脱離基があると熱的にはきわめて不安定でこうしたカルベノイドは室温ですぐに分解してしまう。生成物はシクロプロピリデンに由来する複雑な混合物となるのが常であった。しかし -95°C という極低温で操作すればカルベノイドの高い反応性を保ったまま安定に取り扱うことができる。さらに分解をさせて熱的平衡を達成させるとより立体障害の大きい位置にリチウム原子を擁するカルベノイドを優勢に作り得ることが示された。第1章ではこの新事実ならびにカルベノイドが立体配置を保持したまま良好な収率でアルキル化されることが述べられている。生成物はそれ自身合成中間体として有用である。たとえば酢酸銀で処理すれば三置換エチレンや酢酸シクロプロピルへ、また塩基処理によりアルキリデンシクロプロパンへと変換できる。しかし残ったハロゲンをさらにアルキル置換して gem-ジアルキルシクロプロパンへ導くには困難があって成功していない。

この問題点は第2章に示す新手法により解決された。すなわちジハロシクロプロパンをまずジアルキル銅リチウムで処理し、ついで各種親電子剤と反応させるのである。かくしてハロゲン2個をそれぞれアルキル基ともう1種の置換基とに一挙に変換することに成功している。さらに注目すべき点はこの反

応が立体選択的に行えることにある。アルキル基は立体障害の小さい位置、ノルカランでいえば *exo* 位へ選択的に導入される。この選択性を生かし水カビの一種にみられる精子誘引物質サイレニンの合成が行われている。著者によればまず立体障害の小さい側のハロゲンが銅ハロゲン交換を受けアート錯体型の銅カルベノイドを作る。ついで銅に残っているアルキル基がシクロプロパン環上のハロゲンを S_N2 的に追い出しながら転位し、立体障害の大きい位置には銅が、小さい位置にはアルキル基が入る。この活性種が立体配置を保持したまま親電子剤と反応しハロゲン 2 個の置換が完結するというものである。

第 3 章ではこれらの作業仮説を裏づけ、かつ新たに α -ハロシクロプロピルリチウムに対する求核反応を検討した結果を述べてある。*gem*-ジハロシクロプロパンを -95°C で 3.3 モル相当量のブチルリチウムと反応させ、30 分後 0°C まで昇温させると α 位にブチル基が導入されたシクロプロピルリチウムが生成する。反応を詳しく調べた結果リチウムカルベノイドに対しブチルアニオンによる S_N2 反応が起っていることが明らかになった。

第 4 章は α -ハロシクロプロピルリチウムとカルボニル化合物との反応を扱ったものである。得られた付加体はさらに有用な化合物へ変換できる。たとえばアルデヒドから出発してシクロプロピルケトン、ケトンよりはオキサスピロペンタンを経てシクロブタノンを、炭酸ジエチルとの反応ではシクロプロパンジカルボン酸ジエチルをそれぞれ得ることができる。

後半第 5 章と第 6 章とはジアゾ化合物の各種金属塩による接触分解を扱ったものである。いずれもカルベン-金属錯体が活性種と考えられるが、金属塩を適当に選択することにより錯体を改質し、所期の反応に役立てようとするものである。

第 5 章では α -ジアゾケトンの分解につき六塩化タングステンの触媒能を調べている。ニトリル中での分解により形式上ケトカルベンが溶媒に付加した形のオキサゾール体を得ることがはじめて可能となった。タングステンのルイス酸としての機能とカルベンに対する親和性との両者があいまってこの新しい付加反応を促進させているものと結論された。

第 6 章は高原子価金属カルボン酸塩を用いたジアゾフルオレンの分解反応である。酢酸銅(II)の共存ではフルオレノピナコールジアセターとが主生成物であるが酒石酸銅(II)の場合はビフルオレニリデンが主として生じる。また金属の酸化還元電位が反応経路を強く支配することが示された。

論文審査の結果の要旨

カルベノイドとは金属を結合した炭素に陰イオンとして脱離しやすい基をもつ有機金属化合物である。反応性が高く有機合成上有用であるが、不安定で、取り扱いの難しい活性種である。著者の研究は高い反応性と不安定性のバランスをうまくとって選択的な合成反応に利用することを目的としている。その結果従来の方法では果たし得なかった特異な合成反応をいくつか発見することに成功している。特にオレフィンにジハロカルベンを付加して *gem*-ジハロシクロプロパンとし、これをカルベノイドに導いたのちいろいろの新反応を行わせ、従来その例をみない高度の選択性をもって有利な合成を行うことに成功した。こうしてジハロカルベンの反応の合成的価値を著しく高めたともいえる。成果の主なもの列举すると次のようになる。

1) α -ハロシクロプロピルリチウムを安定かつ立体選択的に製取するとともに、収率よくハロゲン化アルキルとカップリングさせることに成功した。この方法により初めて α 位にアルキル化されたハロゲン化シクロプロピルが立体選択的かつ広範囲に得られるようになった。さらにこの化合物はアルキリデンシクロプロパン、酢酸シクロプロピルエステル等の合成原料としても有用であることを示した。

2) gem-ジハロシクロプロパンをまずジアルキル銅リチウムで処理し、ついで各種親電子剤と反応させ、同一反応容器内でハロゲン 2 個を一挙に、アルキル基ともう一種の置換基とで置換する新反応を見いだした。この反応は立体選択的に行うことが可能なので dl-サイレニンの合成に有利に応用することができた。本法の開発により gem-ジ置換シクロプロパン類の合成が著しく簡便となったのは大きな収穫である。

3) 上記の反応機構を明らかにする目的をも兼ねて、 α -ハロシクロプロピルリチウムに対する求核反応を検討した。その結果シクロプロパン炭素上での S_N2 反応がカルベノイドの場合には実際に起こり得ることをはじめて示した。そうして α 位にアルキル化されたシクロプロピルリチウムを得る新手法を開発している。

4) α -ハロシクロプロピルリチウムのかルボニル化合物への付加反応を詳細に検討し、シクロプロピルケトン類、シクロブタノン類、シクロプロパンジカルボン酸ジエステル等合成上有用な化合物を得る方法確立した。

5) α -ジアゾケトンを用いてニトリル中で分解させ形式上アシルカルベンの付加によりオキサゾールを得るという新反応を発見した。この場合六塩化タングステンが有効な触媒として働き、光、熱あるいは他の触媒による分解と比べても著しくまさっていることを発見した。

6) ジアゾフルオレンの各種金属塩での分解に際しカルベン反応の経路が金属塩の酸化還元電位に強く支配されるという新事実を見いだした。

要するに本論文に含まれる研究はカルベノイドないしカルベン錯体の高い反応性を利用して新しい合成反応を開発したものである。得られた結果はいずれも合成上有用であり、しかも有機化学的に先例のない形式の反応がいくつか含まれている。学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。